

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 30 AUG 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 37 688.7

Anmeldetag: 16. August 2003

Anmelder/Inhaber: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH,
76133 Karlsruhe/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von keramischen
Strukturen

IPC: C 25 D 13/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

Forschungszentrum
Karlsruhe GmbH
ANR 5661498

Karlsruhe, den 14. August 2003
PLA 0338 SG/KB

Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen

Forschungszentrum
Karlsruhe GmbH
ANR 5661498

Karlsruhe, den 14. August 2003
PLA 0338 SG/KB

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung keramischer Strukturen, bei dem zwischen jeweils einem Elektrodenpaar, das in eine sich in einem Gravitationsfeld befindliche Suspension, die keramische Partikel mit einer Partikelgrößenverteilung enthält, eintaucht, ein elektrisches Feld derart angelegt wird, dass sich auf einer der Elektroden des jeweiligen Elektrodenpaars nur die Größenfraktion der keramischen Partikel abscheidet, die kleiner ist als eine kritische Partikelgröße, die sich aus dem Gleichgewicht zwischen den aus dem elektrischen Feld und aus dem Gravitationsfeld resultierenden Kräften ergibt.
2. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden des jeweiligen Elektrodenpaars parallel zueinander und horizontal im Schwerfeld der Erde angeordnet sind, und sich die keramische Struktur auf der oberen Elektrode abscheidet.
3. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gravitationsfeld mittels einer rotierenden Zentrifuge erzeugt wird.
4. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden des jeweiligen Elektrodenpaars parallel zueinander und senkrecht zur Richtung des Gravitationsfeldes einer rotierenden Zentrifuge angeordnet sind, und sich die keramische Struktur auf der inneren Elektrode abscheidet.

5. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beträge des elektrischen Feldes und des Gravitationsfeldes unabhängig voneinander zeitlich variiert werden.
6. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgrößenverteilung der keramischen Struktur geringere Werte als die Partikelgrößenverteilung der Suspension aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die keramischen Partikel
 - Strukturkeramiken wie Al_2O_3 , ZrO_2 , Mullit, SiC , Si_3N_4 und/oder
 - Funktionskeramiken wie BaTiO_3 oder Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) und/oder
 - Biokeramiken wie Hydroxylapatit ($\text{Ca}(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) umfassen.
8. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension mindestens zwei verschiedene Arten keramischer Partikel enthält.
9. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Größen der keramischen Partikel zwischen 5 nm und 500 μm , bevorzugt zwischen 10 nm und 100 μm , besonders bevorzugt zwischen 10 nm und 10 μm betragen.
10. Keramische Struktur, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Keramische Gradientenstruktur, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9.

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen (wie zum Beispiel Schichten, Filter oder Mikrostrukturen) sowie mit diesem Verfahren hergestellte keramische Strukturen und Gradientenstrukturen.

Keramische (Mikro-)Strukturen, keramische Beschichtungen und zweidimensionale Strukturen wie Platten, Substrate oder Filter gewinnen für viele Bereiche der Technik an Bedeutung. Dies gilt sowohl für so genannte Strukturkeramiken wie zum Beispiel Al_2O_3 , ZrO_2 , Mullit, SiC , Si_3N_4 als auch für Funktionskeramiken wie BaTiO_3 oder PZT (Blei-Zirkonat-Titanat) und für so genannte Biokeramiken wie z.B. Hydroxylapatit $\text{Ca}(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$. Je nach Form, Größe und Anwendungsgebiet der zu fertigenden Teile oder Schichten kommen als Herstellungsverfahren Trockenpressen, pulvertechnologisches Spritzgießen, Heißgießen, Schlickergießen, Foliengießen, elektrophoretische Abscheidung aus Pulversuspensionen und weitere Verfahren mit nachfolgendem Sintern zum Einsatz.

Allen bekannten Verfahren ist gemeinsam, dass zur Formgebung so genannte Feedstocks verwendet werden, die aus keramischen Pulvern und Bindern, Dispergatoren sowie Gleitmitteln zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit bestehen. Bei den Pressverfahren werden den Pulvern derartige Zusätze nur in Volumenanteilen von wenigen Prozent zugesetzt. Beim Spritzgießen, Heißgießen, Schlickergießen und Foliengießen werden hingegen weit höhere Volumenanteile von Bindern, Dispergatoren, Gleitmitteln, Polymeren, Wachsen und Suspensionsflüssigkeiten wie Wasser und Alkohol zugesetzt. Bei diesen Verfahren liegen die Pulveranteile bei 30 bis 70 Volumenprozent. Bei der elektrophoretischen Abscheidung aus wässrigen oder alkoholischen Suspensionen können die Volumenanteile des Keramikpulvers im Bereich von ca. 5 bis 50 % liegen.

Allen Verfahren ist weiterhin gemeinsam, dass die Pulver in etwa die gleiche Partikelgrößenverteilung, in der sie im Ausgangspulver, im Schlicker, im Feedstock oder in der Suspension vorhanden sind, auch im so genannten Grünteil aufweisen. Im Allgemeinen kommen Pulver zum Einsatz, die als so genannte monomodale Pulver in einer relativ breiten Verteilung vorliegen, die häufig Normalverteilungen, logarithmischen Normalverteilungen oder so genannte Rosin-Rammler-Verteilungen folgen. Teilweise werden auch Pulver verwendet, die in Form komplexer mehrmodaler Verteilungen vorliegen.

Sowohl die Rauheit der entstehenden Teile und Schichten als auch ihre Porengröße und teilweise ihr Gefüge nach dem Sintern werden von der Partikelgrößenverteilung beeinflusst. Zum Beispiel bestimmen die Grobanteile der verwendeten Pulver die Oberflächenrauheit. Auch die Porengrößenverteilung etwa von Filtermembranen korreliert mit der Partikelgröße: Je gröber die Pulverpartikel sind, desto größer sind auch die entstehenden Poren. Deshalb dürfen bei den herkömmlichen Fertigungsverfahren beispielsweise zur Erzielung besonders glatter Schichten oder Mikrostrukturen oder zur Erzielung einer sehr feinen Porengröße nur Partikel unterhalb einer bestimmten Größe wie z. B. 500 nm verwendet werden. Dazu müssen vor der Herstellung des Ausgangsfeedstocks die Pulver erst auf kompliziertem Wege fraktioniert und klassifiziert werden, etwa durch Sieben oder Windsichten, und nur die gewünschte Pulverfraktion dürfte in den Feedstock eingebracht werden.

Für die meisten Anwendungen verbieten sich diese zusätzlichen, sehr aufwändigen Prozessschritte bereits aus Kostengründen. Mit herkömmlichen, kommerziell verfügbaren Pulvern, die im Allgemeinen Pulveranteile im Bereich oberhalb 1 μm enthalten, sind deshalb besonders glatte Schichten mit Rautiefen unterhalb 1 μm und Mikrostrukturen mit Oberflächendetails im μm -

Bereich nicht herstellbar.

Davon ausgehend ist es die Aufgabe der Erfindung, Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen anzugeben, die die genannten Nachteile und Einschränkungen nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Kombination von elektrophoretischer Abscheidung und Sedimentation aufgrund der Schwerkraft bzw. von Fliehkräften. Die elektrophoretische Abscheidung von Keramikpartikeln aus Partikelsuspensionen ist als Verfahren zur Herstellung keramischer Schichten bekannt (Heavens, S.N.: *Electrophoretic Deposition as a Processing Route for Ceramics*; in Binner, J. (Ed.), *Advanced Ceramic Processing and Technology*, Vol. 1, Noyes Publ., Park Ridge, N.J., USA). In jüngerer Zeit wird versucht, mit dieser Technik auch keramische Mikrostrukturen zu realisieren (Both, H. von; Haußelt, J.: *1st Intern. Conf. on Electrophoretic Deposition*, Banff, Kanada, 2002). Hierzu wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen zwei in die Pulversuspension eintauchenden Elektroden ein Partikelstrom geladener Teilchen auf eine der beiden Elektroden zu bewegt und dort abgeschieden.

Die Prinzipien der Elektrophorese sind seit langem bekannt. Entsprechende theoretische Beschreibungen besagen, dass im Größenbereich technischer Keramikpulver, d. h. zwischen 10 nm und 100 μm , die elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel weitgehend unabhängig von ihrer Größe ist (Nitzsche, R.; Simon, F.: *Technisches Messen*, Band 64, S. 106-113, 1997). Deshalb sollten alle in der Suspension vorkommenden Partikelgrößen mit weitgehend gleicher Geschwindigkeit auf dem elektrisch leitfähigen Substrat abgeschieden werden. Die abge-

schiedenen Schichten sollten damit - wenn auch in wesentlich dichterem Packung - die gleiche Partikelgrößenverteilung aufweisen wie die Suspension.

Eigene Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass aus Al_2O_3 -Suspensionen kleinere Partikel etwas schneller abgeschieden werden als größere, dass dieser Effekt aber für eine technische Nutzung nicht hinreichend ist (In-Situ-Fraktionierung). Dennoch lassen sich die eigenen Untersuchungsergebnisse mit den Literaturangaben zur Aussage verknüpfen, dass sich bei der elektrophoretischen Abscheidung eine Abhängigkeit der Beweglichkeit μ und der Wanderungsgeschwindigkeit v_E von der Partikelgröße (Radius r) im elektrischen Feld E ergibt, für die

$$dv_E/dr \leq 0 \quad (1a)$$

und wegen $v_E = \mu E$

$$d\mu/dr \leq 0 \quad (1b)$$

gilt.

Für eine Anzahl von Anwendungen ist es wünschenswert, wenn nur bestimmte Fraktionen wie etwa der Feinanteil einer vorgegebenen Partikelgrößenverteilung abgeschieden werden können. Mit der dem Stand der Technik entsprechenden elektrophoretischen Abscheidung ist dies aus den oben beschriebenen Gründen nicht möglich. Auch Anwendungen, bei denen man in einem einzigen Abscheidevorgang ohne Wechsel der Pulversuspension zum Beispiel zunächst nur grobe und mit fortschreitender Zeit und Schichtdicke stufenweise oder kontinuierlich kleinere Pulverpartikel abscheidet, sind mit der bekannten Technik der elektrophoretischen Pulverabscheidung nicht möglich.

Erfindungsgemäß wird dem elektrischen Feld, das eine weitgehend partikelgrößenunabhängige Teilchengeschwindigkeit in Richtung des elektrischen Feldes bewirkt, ein Feld überlagert,

das eine teilchengrößenabhängige Teilchengeschwindigkeit bewirkt. Hierfür eignet sich die partikelgrößenabhängige Sedimentation entweder in einem konstanten, ortsunabhängigen Gravitationsfeld (Schwerkraft-Sedimentation) oder in einem variablen und ortsabhängigen Gravitationsfeld (Zentrifugation). Dies steht im Gegensatz zur üblichen Elektrophorese, bei der durch geeignete Mittel wie z. B. die spezielle Anordnung der Elektroden und insbesondere durch Rühren der Suspension die unerwünschte effektive Gravitationskraft, die sich aufgrund des Gravitationsfeldes der Erde ergibt, ausgeschaltet wird.

Für einzelne kugelförmige Partikel mit einem Radius r und einer Dichte ρ , die in einer Flüssigkeit der Dichte ρ_F und der Viskosität η dispergiert (suspendiert) sind, ergibt sich unter Wirkung einer Beschleunigung b eine Sinkgeschwindigkeit v , die der Beziehung nach Stokes folgt:

$$6\pi\eta rv = (4\pi/3)r^3(\rho - \rho_F)b \quad (2)$$

Demzufolge ist die Sinkgeschwindigkeit v bei konstanter Viskosität η proportional zu r^2 . Auch wenn auf Grund von Teilchenformen, die in der Regel von der Kugelform abweichen, und bei höher konzentrierten Suspensionen Abweichungen von Gleichung 2 auftreten, bleibt der qualitative Zusammenhang erhalten, der besagt, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit mit zunehmender Partikelgröße und zunehmender Differenz der Dichtewerte zunimmt. In jedem Falle ist

$$dv/dr > 0. \quad (3)$$

Falls die Richtung der Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld der Sinkgeschwindigkeit im Gravitationsfeld entgegengerichtet ist, ergibt sich für jede elektrische Feldstärke E und für jede Beschleunigung b im Gravitationsfeld eine kri-

tische Partikelgröße r_c , bei der sich die Wirkungen beider Felder aufheben und das Partikel schwebt. Alle Partikel mit $r > r_c$ bewegen sich in Richtung des Gravitationsfeldes, alle Partikel mit $r < r_c$ bewegen sich in Richtung des elektrischen Feldes. Damit lassen sich je nach Wahl der elektrischen Feldstärke E und der Beschleunigung b (z.B. durch Variation der Drehzahl in einer Zentrifuge) weitgehend frei wählbare Fraktionen der ursprünglich vorliegenden Partikelgrößenverteilung auf einem elektrisch leitfähigen Substrat abscheiden.

Im Allgemeinen wird der Winkel zwischen den Richtungen des elektrischen Feldes und des Gravitationsfeldes so gewählt, dass sich zur weitgehend teilchengrößenunabhängigen Geschwindigkeitsverteilung im elektrischen Feld eine von der Teilchengröße abhängige Geschwindigkeitskomponente addieren oder subtrahieren lässt. Bereits unter der Wirkung der konstanten und ortsunabhängigen Erdbeschleunigung lässt sich durch Variation der elektrischen Feldstärke und des Winkels zwischen beiden Feldrichtungen dafür sorgen, dass bevorzugt der Feinanteil einer Partikelgrößenverteilung auf einer Elektrode abgeschieden wird. Bevorzugt sind das elektrische und das Gravitationsfeld parallel zueinander angeordnet, d.h. die Elektroden stehen im Wesentlichen senkrecht zur Richtung des Gravitationsfeldes (z. B. horizontal im Schwerfeld).

Im Gegensatz zur herkömmlichen Elektrophorese wird erfindungsgemäß eine Fraktion der suspendierten Partikel im Schwerfeld auf der oberen Elektrode abgeschieden. Die in Form einer keramischen Struktur abgeschiedene Fraktion zeichnet sich in der Regel dadurch aus, dass sich ihre Partikelgrößenverteilung von der Partikelgrößenverteilung der Suspension unterscheidet, was in der üblichen Elektrophorese nicht der Fall ist. Da bevorzugt die feineren Partikel abgeschieden werden, weist die Partikelgrößenverteilung der keramischen Struktur geringere Werte auf als die Partikelgrößenverteilung der Suspension.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung kann eine Beeinflussung der abzuscheidenden Partikelgrößenverteilung dadurch erreicht werden, dass nicht nur der Absolutbetrag, sondern auch der Zeitpunkt, zu dem das elektrische Feld von der Schwerkraftsedimentation überlagert wird, frei gewählt wird. Durch Variation der elektrischen Feldstärke lässt sich damit die jeweils gewünschte Grenze der abgeschiedenen Größensfraktion einstellen.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ergibt sich aus der Überlagerung eines in seinem Absolutbetrag variablen elektrischen Feldes mit einem in seinem Absolutbetrag variablen Gravitationsfeld, wie es insbesondere die Zentrifugation, bei der Fliehkräfte (Zentrifugalkräfte) auftreten, darstellt. Im Betrieb ist das hierdurch erzeugte Gravitationsfeld nach außen in Bezug auf die Rotationsachse der Zentrifuge gerichtet. Dadurch wird in dieser Anordnung der Feinanteil der Suspension in Form einer keramischen Schicht erfindungsgemäß auf der inneren Elektrode abgeschieden.

Eine weitere Beeinflussung der abzuscheidenden Partikelgrößenverteilung lässt sich dadurch erreichen, dass nicht nur die Absolutbeträge des elektrischen Feldes und des Gravitationsfeldes der Zentrifugalbeschleunigung in weiten Bereichen gewählt werden, sondern dass auch die Zeitpunkte, zu denen beide Felder eingeschaltet und/oder ausgeschaltet werden, frei gewählt werden.

Die vorliegende Erfindung ist auch auf Suspensionen (Dispersionen) anwendbar, die aus Partikeln unterschiedlicher Zusammensetzung bestehen. Unterscheiden sich solche Partikelmischungen in ihrer spezifischen elektrischen Ladung, so sind ihre elektrophoretische Beweglichkeiten und ihre elektrophoretische Abscheidegeschwindigkeiten unterschiedlich. Unterschei-

den sich solche Partikelmischungen in ihrer Dichte, so sind ihre Sedimentationsgeschwindigkeiten im Schwerkraft- bzw. im Fliehkraftfeld unterschiedlich, weil in beiden Fällen die Sedimentationsgeschwindigkeit gemäß Gleichung 2 proportional zur Differenz zwischen der Dichte der Partikel und der Dichte der Flüssigkeit der Suspension ist.

Die Überlagerung eines elektrischen Feldes mit einem Gravitationsfeld erlaubt demzufolge bei Partikelmischungen, die sich nicht nur in ihrer Größe, sondern auch in ihrer Oberflächenladung und/oder in ihrer Dichte unterscheiden, eine weitgehende Beeinflussung der Abscheidebedingungen. Weiterhin lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch solche Partikelmischungen trennen, die sich zwar nicht in ihrer Teilchengröße, wohl aber in ihrer Oberflächenladung und/oder ihrer Dichte unterscheiden. .

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich damit einsetzen, um mit Hilfe von mehrfacher bzw. kontinuierlicher Variation des elektrischen Feldes und/oder (bei Zentrifugation) des Gravitationsfeldes in einem Abscheidevorgang ohne Wechsel der Pulversuspension keramische Strukturen herzustellen, die einen Gradienten in Bezug auf ihre Zusammensetzung und/oder Porentiefe aufweisen. Derartige keramische Gradientenstrukturen sind beispielsweise als Filtermembranen geeignet.

Darüber hinaus eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur zur Herstellung von Schichten, bei denen die Partikelgrößenverteilung oder bei Vorliegen mehrerer unterschiedlicher Pulver die Zusammensetzung in weiten Grenzen variierbar ist, sondern auch zur Trennung von Suspensionen mit einer gegenüber reinen Sedimentations- oder Zentrifugationsverfahren erweiterten Variationsbreite.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von fünf Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1:

Mittels Überlagerung von Elektrophorese-Abscheidung und Schwerkraft-Sedimentation wurde eine Al_2O_3 -Schicht hergestellt. Gegenelektrode und Substrat waren horizontal angeordnet, d.h. beide Flächen des Elektrodenpaars waren senkrecht zur Richtung des Gravitationsfeldes ausgerichtet. Um zu zeigen, dass mit überlagerter Sedimentation zunehmend feinere Partikel abgeschieden werden, wurde die Rautiefe mit Hilfe eines Oberflächenmessgerätes (FRT Microglider) optisch untersucht. Zum Vergleich wurde zudem eine zusätzliche Schicht hergestellt, bei deren Abscheidung die Sedimentation dem Stand der Technik entsprechend durch Rühren der Suspension unterdrückt wurde und die Elektroden vertikal angeordnet waren.

Es wurde eine ethanolische Al_2O_3 -Suspension ($d_{50} = 1300 \text{ nm}$) mit 30 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension unter folgenden Bedingungen (Im Falle der horizontalen Anordnung auf auf der oberen Elektrode abgeschieden:

	Ohne Rühren	Mit Rühren (200 U/min)
Elektrodenanordnung	horizontal	vertikal
Strom	1000 μA	100 μA
Abscheidedauer	7 Std. 51 Min.	30 Minuten
mittlere Rautiefe	80 nm	341 nm

Der Elektrodenabstand betrug 13 mm. Es wurden jeweils vier Profile in einer keramischen Schicht untersucht. Angegeben ist der Mittelwert. Es ergab sich eine deutliche Verringerung der

Rautiefe bei überlagerter Sedimentation, die jeweils gemäß DIN 4678 bzw. ISO 4287 ermittelt wurde.

Ausführungsbeispiel 2:

Mittels Überlagerung von Elektrophorese-Abscheidung und Schwerkraft-Sedimentation wurden Al_2O_3 -Schichten bei Verwendung unterschiedlicher Feldstärken hergestellt. Gegenelektrode und Substrat waren horizontal zueinander angeordnet. Um zu zeigen, dass eine Separierung der Partikel nach ihrem Durchmesser über die Variation der Feldstärke bei der elektrophoretischen Abscheidung erfolgt, wurde die Rautiefe mit Hilfe eines Oberflächenmessgerätes (FRT Microglider) optisch untersucht.

Hierzu wurde eine ethanolische Al_2O_3 -Suspension ($d_{50} = 1300 \text{ nm}$) mit 5 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension mit folgenden Bedingungen abgeschieden:

Feldstärke	2500 V/m	250 V/m
Abscheidedauer	2 Minuten	30 Minuten
mittlere Rautiefe	106 nm	74 nm

Es wurden jeweils vier Profile in einer Schicht untersucht. Angegeben ist der Mittelwert. Es ergab sich eine nach DIN 4678 bzw. ISO 4287 höhere Rautiefe der bei größeren Feldstärken abgeschiedenen Schichten. Dieses Ergebnis ermöglicht eine Separierung der Partikel nach ihrem Durchmesser.

Ausführungsbeispiel 3:

Mittels Überlagerung von Elektrophorese-Abscheidung und Schwerkraft-Sedimentation wurde eine SiO_2 -Schicht hergestellt. Gegenelektrode und Substrat waren horizontal angeordnet. Um zu zeigen, dass mit Sedimentation zunehmend feinere Partikel ab-

geschieden werden, wurde die Rautiefe mit Hilfe eines Oberflächenmessgerätes (FRT Microglider) optisch untersucht. Zum Vergleich wurde zudem eine zusätzliche Schicht hergestellt, bei deren Abscheidung die Sedimentation dem Stand der Technik entsprechend durch Rühren der Suspension unterdrückt wurde und die Elektroden vertikal angeordnet waren.

Es wurde eine ethanolische SiO_2 -Suspension ($d_{50} = 15 \mu\text{m}$) mit 5 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension unter folgenden Bedingungen abgeschieden:

	Ohne Rühren	Ohne Rühren	Mit Rühren (200 U/min)
Elektroden- anordnung	horizontal	horizontal	vertikal
Spannung	50 V	10 V	50 V
mittlere Rautiefe	1,20 μm	0,12 μm	1,77 μm

Der Elektrodenabstand betrug 13 mm. Es wurden jeweils vier Profile in einer Schicht untersucht. Angegeben ist der Mittelwert. Es ergab sich eine deutliche Verringerung der Rautiefe bei überlagerter Sedimentation, die gemäß DIN 4678 bzw. ISO 4287 ermittelt wurde.

Ausführungsbeispiel 4:

Mittels Elektrophorese und überlagerter Schwerkraft-Sedimentation wurde erfindungsgemäß eine Al_2O_3 -Schicht hergestellt. Die Elektroden waren horizontal angeordnet. Die elektrophoretische Abscheidung erfolgte auf der oberen Elektrode. Um zu zeigen, dass mit überlagerter Sedimentation zunehmend feinere Partikel abgeschieden werden als bei Vermeidung der Sedimentation durch Rühren, wurde die Partikelgrößenverteilung in der

Suspension und in der Schicht mit einem Lasergranulometer optisch bestimmt.

Hierzu wurde eine ethanolische Al_2O_3 -Suspension mit 30 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension unter folgenden Bedingungen abgeschieden:

	Mit Rühren	Ohne Rühren
Strom	1000 μA	1000 μA
Gesamte Abscheidedauer	11 Stunden 45 Min.	11 Stunden 45 Min.
d_{50} in der Suspension vor der Abscheidung	1,45 μm	1,45 μm
d_{50} in der Suspension nach 7 h	1,50 μm	1,25 μm
d_{50} in der Suspension nach 11h 45 min	1,61 μm	0,51 μm
d_{50} in der redispergierten Schicht nach 11h 45 min	1,40 μm	0,8 μm

Es wurde jeweils die Partikelgrößenverteilung in der Suspension vor der Abscheidung, während und nach der Abscheidung sowie in der abgeschiedenen Schicht nach Redispergierung in reinem Äthanol untersucht. Die differentiellen und kumulierten Partikelgrößenverteilungen sowie die d_{50} -Werte aller Messungen zeigen, dass ausgehend von einer nahezu symmetrischen Partikelgrößenverteilung mit $d_{50} = 1,45 \mu\text{m}$ und im klaren Gegensatz zur herkömmlichen Elektrophorese die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedene Schicht einen deutlich verringerten Mittelwert der Teilchengrößenverteilung und einen ebenso deutlich erkennbaren Pulveranteil mit Partikelgrößen unterhalb von 500 nm aufweist.

Ausführungsbeispiel 5:

Mittels Überlagerung von Elektrophorese-Abscheidung und Schwerkraft-Sedimentation wurde erfindungsgemäß eine PZT-Schicht (Blei-Zirkonat-Titanat-Schicht) hergestellt. Gegenelektrode und Substrat waren horizontal angeordnet. Um zu zeigen, dass mit Sedimentation zunehmend feinere Partikel abgeschieden werden, wurde die Rautiefe mit Hilfe eines Oberflächenmessgerätes (FRT Microglider) gemäß DIN 4678 bzw. ISO 4287 optisch untersucht. Zum Vergleich wurde zudem eine zusätzliche Schicht hergestellt, bei deren Abscheidung die Sedimentation dem Stand der Technik entsprechend durch Rühren der Suspension unterdrückt wurde und die Elektroden vertikal angeordnet waren.

Es wurde eine ethanolische PZT-Suspension ($d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$) mit 5 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension unter folgenden Bedingungen abgeschieden:

	Ohne Rühren	Mit Rühren (200 U/min)
Elektrodenanordnung	horizontal	vertikal
Spannung	5 V	50 V
mittlere Rautiefe	79 nm	142 nm

Der Elektrodenabstand betrug 13 mm. Es wurden jeweils vier Profile in einer Schicht untersucht. Angegeben ist der Mittelwert. Es ergab sich eine deutliche Verringerung der Rautiefe bei überlagerter Sedimentation.

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen und Gradientenstrukturen, deren Partikelgrößenverteilung zumindest zum Teil geringere Werte als die Partikelgrößenverteilung der Suspension, aus der diese hergestellt wurden, aufweist.

Hierzu wird eine Suspension, die keramische Partikel enthält, zwischen einem Elektrodenpaar bereitgestellt. Anschließend ein elektrisches Feld an das Elektrodenpaar angelegt, während die Flächen der Elektroden des Elektrodenpaars senkrecht zu einer Komponente eines Gravitationsfeldes angeordnet sind, wodurch sich eine Fraktion der Partikel auf derjenigen Elektrode des Elektrodenpaars, die sich feldaufwärts bezüglich der Komponente des Gravitationsfeldes befindet, in Form einer keramischen Struktur abscheidet.